

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219844

(P2000-219844A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 133/10

識別記号

F I

C 0 9 D 133/10

テーマコード (参考)

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-23978

(22) 出願日 平成11年2月1日 (1999.2.1)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 ▲福▼住 達志

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

Fターム (参考) 4J038 CG141 CH031 CH151 GA06

JB17 KA09 MA08 MA10 MA13

NA12 PC08

(54) 【発明の名称】 水性被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 フッ素系樹脂を使用した塗料に対して優れた密着性を有し、相溶性についても改善された水性被覆組成物を提供する。

【解決手段】 (a) ターシャリーブチル (メタ) アクリレート5~80重量部、(b) エチレン性不飽和カルボン酸単量体0.1~10重量部、および(c) その他のエチレン性不飽和単量体10~94.9重量部

[(a)~(c) 成分の合計量は100重量部] から得られる共重合体からなるエマルジョンを含有することを特徴とする水性被覆組成物。

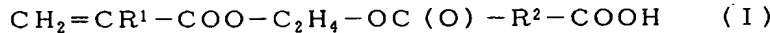
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ターシャリーブチル(メタ) アクリレート5～80重量部、

(b) エチレン性不飽和カルボン酸単量体0.1～10重量部、および

(c) その他のエチレン性不飽和単量体10～94.9重量部

[(a)～(c)成分の合計量は100重量部]から得られる共重合体からなるエマルジョンを含有することを特徴とする水性被覆組成物。



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 を示し、 R^2 は炭素数2～28の基を示す。)

【請求項5】 (c)成分として、カルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体1～10重量部を使用し、エマルジョンの水性媒体中に2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン誘導体を含有させる請求項1記載の水性被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素系樹脂に対する密着性および相溶性が良好である水性被覆組成物に関し、各種水性塗料に広く利用できるものである。

【0002】

【従来の技術】建築用塗料の分野においては、ユーザーからの長期間の建物の美観の保持というニーズに答えるため、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂などの耐候性に優れた樹脂を使用したトップコート用塗料の開発が進んでいる。

【0003】しかしながら、これらの樹脂、特にフッ素系樹脂を使用した塗料は、他のアクリル系樹脂を使用した塗料等との密着性が劣るので、従来使用されているアクリル系樹脂を使用した中塗り塗料や下塗り塗料が使用できない場合があった。

【0004】また、フッ素系樹脂は、従来使用されているアクリル系樹脂との相溶性が劣るので、フッ素系樹脂とアクリル系樹脂をブレンドして使用しようとする、各々の樹脂を単体で使用的場合より光沢が低下する等の不具合が発生する場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の従来技術の課題を解決するためになされたものであり、フッ素系樹脂を使用した塗料に対して優れた密着性を有し、さらに相溶性についても改善された水性被覆組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造を持つ単量体を乳化共重合して得られるエマルジョンを使用すると、フッ素系樹脂を使用した塗料に対して優れた密着性

【請求項2】 共重合体のFoxの計算式から求められる理論ガラス転移温度が -20°C ～ 70°C である請求項1記載の水性被覆組成物。

【請求項3】 エマルジョン中の界面活性剤の含有量が、(a)～(c)成分の合計100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である請求項1または2記載の水性被覆組成物。

【請求項4】 (b)成分として、下記一般式(I)で表される単量体を使用する請求項1記載の水性被覆組成物。

を有し、さらに、相溶性についても改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(a)ターシャリーブチル(メタ)アクリレート5～80重量部、(b)エチレン性不飽和カルボン酸単量体0.1～10重量部、および(c)その他のエチレン性不飽和単量体10～94.9重量部[(a)～(c)成分の合計量は100重量部]から得られる共重合体からなるエマルジョンを含有することを特徴とする水性被覆組成物である。

【0008】なお本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレートおよび/またはメタアクリレート」を示す。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0010】エマルジョンの共重合体を構成する為の(a)成分である、ターシャリーブチル(メタ)アクリレートは、(a)～(c)成分の合計量100重量部を基準として5～80重量部の範囲で使用する必要があると、特に10～70重量部の範囲で使用する事が好ましい。この範囲で使用する事により、フッ素系樹脂に対する優れた密着性と相溶性を発揮させることが可能となる。すなわち、この使用量が5重量部以上であると、フッ素系樹脂に対する十分な密着性と相溶性を得ることができる。また、80重量部以下であると、塗膜を硬くすることなくフッ素系樹脂に対しての相溶性や密着性を維持することができる。

【0011】エマルジョンの共重合体を構成する為の(b)成分である、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、(a)～(c)成分の合計量100重量部を基準として0.1～10重量部の範囲で使用する必要があると、特に2～10重量部の範囲で使用する事が好ましく、2～8重量部の範囲で使用する事がより好ましい。すなわち、この使用量が0.1重量部以上であると、エマルジョンの分散安定性が向上し、水性被覆組成物に顔料を入れて着色した場合、混合中に凝集物が発生するような問題を回避することができる。また、10重量部以下であると、エマルジョンの粘度を高くすることなく分散安定性を維持することができ、得られた塗膜の

耐水性が低下することもない。

【0012】(b)成分であるエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノ



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 を示し、 R^2 は炭素数2～28の基を示す。)で表される単量体を使用することが好ましい。

【0014】一般式(I)に示す構造式を持つエチレン性不飽和カルボン酸単量体を使用することで、エマルションとしての安定性を維持しながら、金属基材等に優れた密着性を付与できる。

【0015】この一般式(I)で表されるエチレン性不飽和単量体としては、例えば、1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチル等が挙げられる。

【0016】エマルションの共重合体を構成する為の(c)成分である、その他のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のグリコールジ(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノ(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルクロライド塩；アリル(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル；プロピオン酸ビニル；(メタ)アクリロニトリル；ベンジル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シュウ酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0013】さらに、このエチレン性不飽和カルボン酸単量体として、下記一般式(I)

【0017】エマルションの共重合体は、Foxの計算式から求められる理論ガラス転移温度(理論Tg)が好ましくは-20℃～70℃、より好ましくは-10℃～60℃になるように(a)～(c)成分の混合比を設定するとよい。理論Tgが-20℃以上であると塗膜に粘着性が残らず、上塗用フッ素系樹脂を塗装する前に汚れが塗装部分の周囲に付着し難くなるので好ましい。また、70℃以下であると造膜した塗膜が硬くなり過ぎることなく、冷熱サイクル試験で、ワレ等を発生することがなくなるので好ましい。

【0018】Foxの計算式とは、共重合体のガラス転移温度(Tg)についての下記の関係式である。

$$1/T_g = \sum (W_i/T_{gi})$$

(W_i はモノマーiの重量分率、 T_{gi} はモノマーiのホモポリマーのTgを示す。)

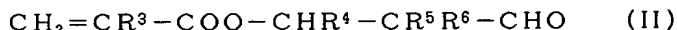
共重合体のエマルションを得る為には、界面活性剤が必要である。界面活性剤の使用量は、(a)～(c)成分の合計100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。この範囲内で界面活性剤がエマルション中に存在することにより、塗膜の耐水性を著しく低下させることなく、塗料配合時の安定性、経時的安定性等を維持することができる。

【0020】界面活性剤としては、従来より知られるアニオン性、カチオン性、およびノニオン性の界面活性剤、さらには高分子乳化剤が挙げられる。また、界面活性成分中にエチレン性不飽和結合を持つ、いわゆる反応性乳化剤も使用することができる。

【0021】さらに、本発明の水被覆組成物を構成するエマルションは、(c)成分として、カルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体を使用し、エマルションの水媒体(主たる分散媒である水)中に2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン誘導体を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、湿润状態での高い基材密着性を維持しながら、耐水性、耐溶剤性が向上した塗膜を形成可能な常温架橋性一液型水性被覆組成物とすることができる。

【0022】このカルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体は、分子中にカルボン酸基、エステル基およびアミド基以外のケト基並びにアルデヒド基の少なくとも1種の基と重合可能であり、かつ二重結合を有する単量体である。

【0023】このカルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体の使用量は、1～10重量部が好ましく、1.5～9重量部がより好ましい。この使用量が1重量部以上であると塗膜の耐溶剤性、耐水性等が十分に向上する。また、10重量部以下であると、安定して乳化重合することが可能となる。



(式中、 R^3 はHまたは CH_3 を示し、 R^4 および R^5 はHまたは炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^6 は炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルプロパナールの他、(メタ)アクリルアミドヒバリンアルデヒド、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトニトリルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタンジオール-1,4-アクリレートアセチルアセテート、アクリルアミドメチルアニスアルデヒドなどが挙げられる。中でも、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルメチルケトンが特に好ましい。また、これらカルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体を2種類以上組み合わせて使用することも可能である。

【0025】2個以上のヒドラジン残基を有する有機ヒドラジン誘導体を使用する場合は、共重合体中のカルボニル基のモル数(A)と分散媒中のヒドラジン残基のモル数(B)の比率が $0.1 \leq (A)/(B) \leq 1.0$ となるように添加することが好ましく、 $0.8 \leq (A)/(B) \leq 2$ となるように添加することがより好ましい。この(A)/(B)が0.1以上であると、水性被覆組成物の安定性が向上し、長期間の安定した保存が可能となる。また、1.0以下であると塗膜の耐溶剤性が十分に向上する。

【0026】この有機ヒドラジン誘導体としては、例えば、炭素数が2～10、好ましくは炭素数が4～6のジカルボン酸ヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドや、2～4の炭素原子を有する脂肪族の水溶性ヒドラジン、例えば、エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン等が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジドが特に好ましい。これらは2種類以上組み合わせて使用することも可能である。

【0027】本発明の水性被覆組成物を構成するエマルションを得るためには、乳化剤の存在下、単量体混合物を重合系内に供給し、水溶性開始剤により重合を行わせる方法や、無機過酸化物とチオ硫酸ナトリウム等の還元

【0024】カルボニル基またはアルデヒド基含有ビニル系単量体としては、例えば、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルアルキルケトン等を挙げることができる。好ましくは、炭素原子数4～7個のビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、下記一般式(II)

剤のレドックス系開始剤を用いる方法が使用できる。単量体の重合系中への供給方法は、特に制約を受けるものではなく、従来より知られる各種手法を用いることができる。

【0028】また、乳化重合法により得られるエマルションを重合後、塩基性化合物の添加により系のpHを中性領域～弱アルカリ性、すなわちpH6.5～10.0の範囲にすることで系の安定性を高めることができる。

【0029】添加される塩基性化合物としては、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0030】さらに、ビニル系重合体の分子量を調整する必要がある場合には、分子量調節剤としてn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を用いることで調節が可能である。

【0031】このようにして得られたエマルションを主成分として含有する本発明の水性被覆組成物は、コーティング材料としての高度な性能を発現させるために、各種の顔料、消泡剤、顔料分散剤、スリッパ剤、防腐剤、可塑剤等を添加して使用することもできる。

【0032】本発明の水性被覆組成物を用いて各種材料の表面に塗膜を形成する際には、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等、従来より知られる各種の塗装方法を適宜選択して行なえばよく、特に制約を受けるものではない。

【0033】本発明の水性被覆組成物をコーティング材料として用いる場合には、通常、室温～120℃程度の温度範囲で10分～1時間程度乾燥することで十分に造膜した塗膜を得ることができる。

【0034】

【実施例】以下に、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。なお、相溶性および密着性は以下の方法で評価した。

【0035】(1) 相溶性評価

フッ素樹脂系エマルジョン(旭硝子(株)製、商品名ルミフロンFE-3000およびルミフロンFE-4100)とアクリル系エマルジョンを固形分比率で1:1でブレンドし、可塑剤としてブチルセルソルブを全固形分に対して10重量%添加し、十分に攪拌して混合した。この混合エマルジョンを300メッシュナイロン紗で濾過し、ガラス板にアプリケータ(4ML)で塗装し、室温で30分セッティングを行ない、80℃の乾燥機で30分乾燥させた。乾燥完了後、塗膜の透明性を以下の基準で評価し、相溶性の指標とした。

「C」：乾燥後の塗膜が完全に透明な状態である(相溶性極めて良好)。

「VHS」：乾燥後の塗膜に微かに濁りがある状態である(相溶性良好)。

「SH」：乾燥後の塗膜にVHS以上に濁りがある(相溶性があまり良くない)。

「H」：乾燥後の塗膜が白濁している(相溶性不良)。

【0036】(2) 密着性評価

アクリル系エマルジョンに可塑剤としてブチルセルソルブを10重量部(対固形分)、増粘剤(RHEOX社製、商品名RHEOLATE350)を3重量部(対固形分)添加し、十分に攪拌した後、300メッシュナイロン紗で濾過をした。次いで、このアクリル系エマルジョンを、スレート板およびモルタル板にウェット膜厚30μmになるように塗装し、室温で30分セッティングし、80℃の乾燥機で30分乾燥した。

【0037】乾燥した塗板を完全に室温まで冷却し、フッ素樹脂系エマルジョン(旭硝子(株)製、商品名ルミフロンFE-3000およびFE-4000)に、上記アクリル系エマルジョンと同様の配合および濾過を行って得たフッ素樹脂系エマルジョンを、この塗板の上(スレート板およびモルタル板のアクリル系エマルジョン塗膜の上)に、ウェット膜厚30μmになるように塗装し、室温で30分セッティングし、80℃の乾燥機で30分乾燥した。

0分乾燥した。

【0038】この評価用塗板を完全に室温になるまで冷却し、フッ素系エマルジョンを塗装した層のみに2mm角の切り込みを100個基盤目状に入れ、セロハンテープ剥離試験を同一箇所で行ない、この3回剥離試験後に剥離しなかったマス目を数えた。

【0039】[実施例1] 攪拌機、冷却器、温度計を備えた重合容器に脱イオン水60重量部を仕込み、60℃に昇温した。その後、表1に示す樹脂組成の単量体混合物100重量部、乳化剤(界面活性剤)と脱イオン水40重量部を十分に混合し均一な乳化状態のプレエマルジョン(以下「PE液」と略す)を作製した。

【0040】このPE液5重量部を重合容器に入れ、80℃まで昇温し、内温が安定した時点で過硫酸ナトリウム0.1重量部を脱イオン水5重量部に溶解したものを投入し、1時間放置した。1時間経過後から、PE液の残りと過硫酸ナトリウム0.2重量部を脱イオン水10重量部に溶解したものを、重合容器の内温を80℃に維持しながら3時間かけて重合容器中に滴下し、滴下完了後内温80℃を2時間維持して反応を完結した。反応完結後冷却を行い、エマルジョンを取り出し、エマルジョンのpHが7.5~10の間になるように、28%アンモニア水を加えた。

【0041】得られたアクリル系エマルジョンの固形分、pH、フッ素系樹脂との密着性および相溶性を表2に示す。

【0042】[実施例2~6および比較例1~4] 表1に示す樹脂組成および乳化剤に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてな方法でアクリル系エマルジョンを得た。ただし、実施例3~5および比較例1では、架橋剤としてアジピン酸ジヒドライドを1.9部添加した。

【0043】得られたアクリル系エマルジョンの固形分、pH、フッ素系樹脂との密着性および相溶性を表2に示す。

【0044】

【表1】

表 1

	樹脂組成 (重量部)	乳化剤	理論Tg
実施例	1 t-BMA/n-BMA/2-EHA/MAA =34/25/39/2	ABEX 23S 3.2部	6.6℃
	2 t-BA/n-BMA/2-EHA/AA =30/17/52/1	ABEX 23S 3.2部	-19.7℃
	3 t-BMA/IBXA/CHMA/n-BMA/DAAm/HH =5/35/38/15/3/4	アデカリアソープSE-10N 3.0部	69.4℃
	4 t-BMA/2-EHA/DAAm/HH =57/36/3/4	ABEX 23S 3.2部	25.4℃
	5 t-BMA/MMA/2-EHA/DAAm/HH =37/20/36/3/4	サンノールNP-2030 6.4部	24.8℃
	6 t-BMA/t-BA/n-BMA/n-BA/MAA =30/50/5/13/2	ABEX 23S 3.2部	43.2℃
比較例	1 MMA/St/2-EHA/DAAm/HH =32/25/36/3/4	サンノールNP-2030 6.4部	23.2℃
	2 t-BA=100	ABEX 23S 6.4部	41.0℃
	3 MMA/n-BA/MAA=88/10/2	サンノールNP-2030 6.4部	81.5℃
	4 t-BA/n-BMA/2-EHA/MAA =1/29/68/2	ABEX 23S 6.4部	-35.6℃

表1中の略号は以下の化合物を示す。

【0045】

t-BMA : ターシャリーブチルメタクリレート
 t-BA : ターシャリーブチルアクリレート
 MMA : メチルメタクリレート
 MAA : メタクリル酸
 AA : アクリル酸
 St : スチレン
 n-BMA : ノルマルブチルメタクリレート
 n-BA : ノルマルブチルアクリレート
 IBXA : イソボルニルアクリレート
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート
 2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート
 DAAm : ジアセトンアクリルアミド
 HH : ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチル (三菱レ
 イオン (株) 製、商品名アクリエステルHH)
 サンノールNP-2030 : ライオン (株) 製界面活性剤
 ABEX 23S : ローディア日華 (株) 製界面活性剤
 アデカリアソープSE-10N : 旭電化 (株) 製界面活性剤

【0046】

【表2】

表 2

		加熱残分 (%)	pH	粘度 (mPa.S)	相溶性	密着性	
						モルタル板	スレート板
実施例	1	45.8	8.6	1650	C	98/100	99/100
	2	46.2	8.3	3200	C	99/100	97/100
	3	45.8	9.2	65	VSH	95/100	92/100
	4	45.0	8.9	85	C	98/100	97/100
	5	46.5	9.2	75	C	97/100	97/100
	6	46.1	8.5	1250	C	98/100	96/100
比較例	1	45.2	9.2	110	H	60/100	65/100
	2	45.3	8.3	100	—	—	—
	3	46.2	8.3	950	C	—	—
	4	45.9	8.3	4500	C	90/100	90/100

表2に示すように、実施例1～6の水性被覆組成物は、フッ素系樹脂に対して優れた相溶性と密着性を有していた。

【0047】一方、比較例1では、(a)成分であるターシャリーブチル(メタ)アクリレートおよび(b)成分であるエチレン性不飽和カルボン酸単量体を使用しな

かったので、フッ素系樹脂との密着性および相溶性が劣っていた。また比較例2では、(b)成分および(c)成分を全く使用せずに(a)成分のみを使用したので、エマルジョンとして求められる安定性が不足しており、可塑剤等の配合時に凝集物が大量に発生し、相溶性および密着性の評価ができなかった。また比較例3では、(a)成分を使用せずかつ理論Tgが高過ぎるので、エマルジョンを塗装後乾燥した段階で塗膜にクラックが発生し、密着性の評価ができなかった。また比較例4では、(a)成分を非常に少量しか使用せずかつ理論Tgが低過ぎるので、エマルジョンを塗装したの塗板は、乾

燥後にべたつき(タック)があり、冷却中に塗膜表面に著しくゴミが付着して清浄な塗装面を維持できず、密着性もやや劣っていた。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水被覆組成物は、フッ素系樹脂との相溶性および密着性に優れ、フッ素系樹脂とブレンドして使用しても透明性に優れた塗膜を得ることができ、フッ素系樹脂使用した塗料をトップコートとして使用する際の中塗り塗料および下塗り塗料用に良好に使用でき、極めて実用性の高いものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.